

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-236123

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 07-353455

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1995

(72)Inventor : SEKI TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 06339778 Priority date : 28.12.1994 Priority country : JP

**(54) FUEL CELL ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To uniformly disperse a raw material of a catalyst layer to enhance the sheet forming capability, and surly form a three-dimensional reaction site in the catalyst layer to improve the electrode characteristics by adding a viscosity increasing agent or the viscosity increasing agent and a nonionic surfactant to a raw material mixed solution when the catalyst layer is formed.

**CONSTITUTION:** A fuel cell electrode is prepared by forming a catalyst layer containing catalyst particles, a polytetrafluoroethylene family polymer, and a polymer electrolyte on a gas diffusion layer. The catalyst layer is formed in such a way that a viscosity increasing agent or the viscosity increasing agent and a nonionic surfactant are mixed to a mixed solution of the catalyst particles and polytetrafluoroethylene family polymer dispersion, the mixture is heat-treated, then coated with the polymer electrolyte. As the viscosity increasing agent, carboxymethylcellulose, methylcellulose, casein, polyvinyl alcohol, ammonium polyacrylate, and starch are listed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236123

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

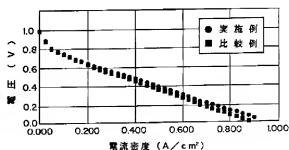
(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88		H 0 1 M	4/88 K
	4/86			4/86 B
				M
	8/02		8/02	E
	8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 9 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-353455		(71) 出願人	000220262
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日			東京瓦斯株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平6-339778			東京都港区海岸1丁目5番20号
(32) 優先日	平6(1994)12月28日		(72) 発明者	関 務
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303
				-325
			(74) 代理人	弁理士 加茂 裕邦

## (54) 【発明の名称】 燃料電池用電極及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】電極構成材料の混合懸濁液に増粘剤（及び非イオン界面活性剤）を添加し、次いで熱処理をすることにより電池性能に支障なくその触媒層の成形性を格段に高め、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーによる三元反応サイトを有効に増強させる。またこれによって得られた触媒層を均一化し、触媒の利用率を高めて電極特性を向上させ、電池の性能を大幅に改善、向上させる。

【解決手段】触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極であって、該触媒層が、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパーションとの混合液に増粘剤（及び非イオン界面活性剤）を添加した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングしてなる触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極及びその製造方法。増粘剤添加の前に凍結乾燥法を適用すれば、さらに効果的である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液に増粘剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングしてなる触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】ガス拡散層上に、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液に増粘剤及び非イオン界面活性剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングしてなる触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項3】上記燃料電池用電極が、固体高分子型燃料電池用の電極である請求項1又は2記載の燃料電池用電極。

【請求項4】上記ガス拡散層が、カーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパーである請求項1、2又は3記載の燃料電池用電極。

【請求項5】上記触媒粒子が、カーボン粉末に白金を担持したものである請求項1、2、3又は4記載の燃料電池用電極。

【請求項6】上記高分子電解質が、パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である請求項1、2、3、4又は5記載の燃料電池用電極。

【請求項7】上記増粘剤が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アンモニウム又はでんぷんである請求項1、2、3、4、5又は6記載の燃料電池用電極。

【請求項8】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液に増粘剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を(1)触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液を凍結乾燥後、熱処理をし、(2)次いで増粘剤を混合して熱処理をした後、(3)高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラ

フルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を(1)まず、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液を凍結乾燥し、(2)次いで増粘剤を混合した後、熱処理をし、

(3)高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を(1)まず触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液を凍結乾燥させた後、凍結粉砕をし、(2)これに増粘剤を混合した後、熱処理をし、(3)次いで電解質膜によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項12】ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を(1)触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液に増粘剤を混合し、(2)1個又は複数の膜厚制御用の刀を備えるフィーダーによりガス拡散層上に膜厚を制御しながら塗布した後、熱処理をし、(3)次いで高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項13】上記燃料電池用電極の製造方法が、固体高分子型燃料電池用電極の製造方法である請求項8、9、10、11又は12記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項14】上記増粘剤に加えて、非イオン界面活性剤を混合することを特徴とする請求項8、9、10、11、12又は13記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項15】上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパーである請求項8、9、10、11、12、13又は14記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項16】上記触媒粒子が、カーボン粉末に白金を担持したものである請求項8、9、10、11、12、13、14又は15記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項17】上記高分子電解質が、パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である請求項8、9、10、11、12、13、14、15又は16記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項18】上記増粘剤が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アンモニウム又はでんぷんである請求項8、9、10、11、12、13、14、15、16又は17記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、例えば固体高分子電解質型燃料電池は、イオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂膜等が使用され、この電解質膜を挟んで負極及び正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を、また正極側には酸素又は空気を供給することにより電気化学反応を起こさせて電気を発生させるものである。

【0003】その固体高分子電解質膜に接する負極及び正極の両電極としては、その反応を促進させるため、その電極中に白金、パラジウムその他の触媒が添加、使用される形式のものが、この形式の電極の製造法としてはこれまで種々のものが提案されてきているが、例えば米国特許第3134697号では、触媒粒子をイオン交換樹脂と混合して電極シートとし、これを固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着することにより製造されている。

【0004】この系統に属するものとしては、さらに米国特許第3297484号や同第3432355号等があるが、この両技術では白金ブラック、パラジウムブラック等の触媒粒子をポリテトラフルオロエチレンと混合して電極シートとし、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が記載されており、これらの技術で触媒粒子に対してそのようにポリテトラフルオロエチレンを混合するのは、その電極シート中で触媒層を形成する触媒成分を結合、結着させるためのものである。

【0005】しかし、このように固体高分子電解質膜と電極シートとを熱圧着等によりそのまま接合するだけでは、反応サイト（反応域）が電解質と電極との二次元的な界面に極限され、実質的な作用面積が少ない。このためこれを改善する手法の一つとして、固体高分子電解質としてのスチレンジビニルベンゼン系イオン交換樹脂膜に、触媒金属を担持したカーボン粉末とスチレンジビニル系イオン交換樹脂粉末とポリスチレン結着剤との混合物からなる電子-イオン混合伝導体層を接合することにより、触媒材料と固体電解質膜材料との接点を多くし、反応サイトの三次元化を図ることが提案されている。

【0006】例えば、「電気化学」53、No. 10（1985）、P. 812~817には、上記のようにスチレンジビニルベンゼン系のイオン交換樹脂膜を電解質とした燃料電池では、電子-イオン混合伝導体層を設けたにしても、取り出し得る電流密度が低い等の難点がある旨指摘した上で、これに代わるパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂膜を使用する場合について、その反

応サイトを三次元化し作用面積を上げる試みが紹介されている。これによれば、固体高分子電解質膜としてパーフルオロカーボン系イオン交換樹脂膜の一種であるNAFION-117膜（Du Pont社製、商品名）を使用し、このNAFION膜の片面に無電解メッキ法（浸透法）により白金電極を接合して水素極（アノード）とする一方、この電極の対極を構成する酸素極すなわちカソード側電極については、概略、以下の工程により製作されている。

10 【0007】まず、触媒粉末として白金ブラック粉末又は10%の白金を担持したカーボン粉末（以下、「白金担持カーボン粉末」という）を用い、これにアンバーライトIR-120B（T-3）【スチレンジビニルベンゼン系イオン交換樹脂、Na型、粒径30μmの粉末、Organo社製、商品名】又はNAFION-117（パーフルオロカーボン系イオン交換樹脂（H型）、脂肪族アルコールと水の混合溶媒中5%溶液、Aldrich Chemical社製、商品名）を種々の混合比で混合する。

20 【0008】次いで、上記で得た各混合物に対してポリテトラフルオロエチレンを水懸濁液状で加えて混合、混練した後、この混練物をロール圧延により圧延してシート状とし、真空乾燥後、この電極シートを固体高分子電解質としてのNAFION膜に対して温度100℃、圧力210kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスするというものである。そしてそこでは、固体高分子電解質としてのNAFION膜に一体に接合された酸素極に上記のようにイオン交換樹脂を混入することにより、電極反応サイトの三次元化を図り、分極特性を著しく向上させることができ、特にこのイオン交換樹脂の混入による効果は、白金担持カーボン粉末を電極触媒とした場合に大きい旨指摘されている。

30 【0009】以上の技術では、その電極シートは何れも電極材料の混練物を圧延等の手法によりシート化することによって作製されているが、この電極シートの作製の仕方としては、その基材として別途多孔性のペーパー又はシートを用い、これに触媒粒子を担持させる形式で行う態様も行われている。この場合には、例えばそのペーパー又はシートとして所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーを使用し、これに対してポリテトラフルオロエチレン系のディスパージョンを含浸させた後、熱処理をして撥水化し、この撥水化カーボンペーパー上に触媒粉末等の電極層構成成分を付着、担持させるものであるが、特開平4-162365号公報はその一例である。

40 【0010】この技術では、シート状触媒層構成用の微粉末として、白金触媒担持のカーボンブラック粒子と触媒無担持のカーボンブラック粒子との混合物を用いる点に特徴を有し、またこれら両粒子は高分子電解質としてのイオン交換樹脂でコーティングされているが、こ

のシートはその基材として撥水化カーボンペーパーが使用され、上記コーティング触媒粒子及びポリテトラフルオロエチレンを含む混合液を通過乾燥した後、これを撥水化カーボンペーパー上へ散布し、加熱下、プレスすることにより付着させている。

【0011】このように触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンを含む触媒層を有する電極を組み込んだ固体高分子型燃料電池では、その触媒粒子が高分子電解質及びガス相と共存し、この三相界面をより多く確保することにより、電池性能を向上させることができるが、ポリテトラフルオロエチレンは、触媒粒子の結着剤としての役割を果たしているだけでなく、それ自体撥水性でガス相を確保する効果も奏している（すなわち電池作動中、例えば燃料素と酸素との反応で生成する水による触媒層の濡れを防ぎ、ガス空間を確保している）。

【0012】ところで、ポリテトラフルオロエチレンは、その特有な性質から、これを「熱処理」することにより、その結晶性を向上させ、かつ触媒粒子間に、より均一に存在させることができる。このポリテトラフルオロエチレンについては、その特性をさらに改善した誘導体も知られている。しかし、ポリテトラフルオロエチレンについて有効な熱処理ができない場合、①これによる撥水性が十分に発揮されず、このためポリテトラフルオロエチレンの混合量を多くする必要があるが、②それかといって、その混合量を多くすると、電極の抵抗が大きくなり、③また、安定したポリテトラフルオロエチレン分散液を得るために、通常、例えばフルオロアルキル化合物等の界面活性剤が添加されているが、この界面活性剤がその増量分多く電極中に混入するという問題も生じていた。

【0013】それのみならず、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質の混合液を触媒層として塗布形式により成膜する場合、適当な粘度となるまで溶媒を蒸発させる必要があるが、溶媒の量すなわち触媒層原料の濃度のみによる溶液の粘度調整では、原料成分を均一に分散し得ないという難点があり、このため電極を構成する触媒層の均一化を困難にしていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極について、その触媒層を形成するに際してその原料混合液に別途増粘剤を添加することにより、または増粘剤と非イオン界面活性剤を添加することにより、触媒層の原料である触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を均一に分散させてシートへの成形性を高めるとともに、触媒層における三次元反応サイトの形成をより確実にし、電極特性及びこれを用いた電池特

性を長期にわたり良好に保持し得るようにしてなる電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】まず、本発明は、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極であって、該触媒層が、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液に増粘剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングしてなる触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極を提供するものである。

【0016】また本発明は、ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極であって、該触媒層が、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液に増粘剤及び非イオン界面活性剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングしてなる触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極を提供する。

【0017】また本発明は、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液に増粘剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法を提供するのである。

【0018】また、本発明は、ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を（１）触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液に増粘剤を混合し、（２）１個又は複数の膜厚制御用の刃を備えるフィードーによりガス拡散層上に膜厚を制御しながら塗布した後、熱処理をし、（３）次いで高分子電解質によりコーティングすることにより形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法を提供（以下、この形式による電極製造方法をブレード塗布方式という）。

【0019】

【発明の実施の形態】燃料電池には、りん酸型、アルカリ型、固体高分子型等各種あるが、本発明の電極、その製造方法はそれらの何れの燃料電池用の電極についても適用することができる。また本発明における上記触媒粒子としては、白金ブラック粉末、白金合金粉末、パラジウムブラック粉末、白金又はパラジウム担持のカーボン粉末、その他燃料電池の電極用として適用し得る触媒を使用することができる。また上記高分子電解質としては、各種イオン交換樹脂等が使用できるが、好ましくは高温において優れた耐熱性を有するフッ素樹脂系イオン

交換膜、例えばN A F I O N 1 1 0系等のパーフルオロ-ポンスルホン酸系の樹脂を使用する。

【0020】本発明で使用する上記増粘剤としては、触媒層形成時に触媒粒子に粘性、粘着性を付与できるものであれば特に制限はなく（ただし、例えばポリアクリル酸ナトリウムのようにNaイオン等を含み、触媒層中に残留して電極特性、電池性能を阻害する成分を含むものを除く）、その例としては好ましくはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アンモニウム、でんぷん等

【0021】また、本発明においては、上記増粘剤に加えて非イオン系の界面活性剤を混合することにより、触媒原料成分を均一に分散させ、これを経て得られる電極を用いた燃料電池の性能をさらに向上させることができる。この非イオン界面活性剤（nonionic surfactant）としては、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等、非イオン系であれば特に限定はないが、前述スラリー塗布後の熱処理との関係で、温度360℃程度以下の熱処理温度で分解するものであるのが望ましい。またこれらは一種とは限らず、二種以上の非イオン系の界面活性剤を併用しても差し支えない。

【0022】上記増粘剤を含むスラリーの粘度は、適当な面上への塗布後周縁へ流動拡散することなく且つ所望膜厚に制御し得る粘性を備えていれば足り、またその必要があるが、好ましくは2000～20000cP（センチポイズ）程度である。そしてこの点は、増粘剤に加えて非イオン界面活性剤を添加する場合についても同様である。本発明では該スラリーを所定膜厚に塗布した後、その塗布面に電解質を含ませる。この電解質としては各種イオン交換樹脂等が使用できるが、好ましくは高温において優れた耐熱性を有するフッ素樹脂系イオン交換膜、例えばN A F I O N 1 1 0系等のパーフルオロ-ポンスルホン酸系の樹脂を使用する。燃料電池のうち、例えば固体高分子型の場合、その固体高分子電解質膜としてN A F I O N系のパールオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜を用いる場合には、同系統のパールオロカーボンスルホン酸樹脂を用いるのが好ましい。

【0023】固体高分子型等の燃料電池用電極は、通常電極シートとして適用される。そのシート化の手法としては、（1）その触媒構成材料を電池本体としての例えば固体高分子電解質膜に直かに付着させる、（2）その触媒構成材料を混練物として圧延等によりシート化する【なお、これら（1）及び（2）で得られた電極シートは、それ自体で拡散層と触媒層とを兼ねた電極となる。】、（3）その触媒構成材料をガス拡散層としての各種材質からなる多孔性のペーパー又はシート、好ましくはカーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパー上に付

着させる等各種態様で行われるが、本発明はこれら

（1）～（3）の何れの態様でも実施することができるものである。以下、上記態様（1）～（3）のうち、（3）の態様を探る場合を中心に説明するが、何れの態様を探る場合にも同様に実施することができる。

【0024】本発明者は、触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンの混合物を凍結乾燥させた後、熱処理を行うことにより、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーによる効果を格段に増大させる得る技術を開発し、出願している（特願平6-339777号）。本発明においては前述増粘剤の添加、または増粘剤及び非イオン界面活性剤の添加に加え、これら凍結乾燥及びこれに続く熱処理操作を併用することにより、触媒層の原料を均一に分散し、かつ、シートの成形性を高めることにより、三次元反応サイトの形成をより確実に行うことができる。

【0025】上記その凍結乾燥及びこれに続く熱処理の後、その触媒粒子をさらに凍結粉碎することにより触媒層構成粉末を適度な粒径に均一に分散させ、反応点（三次元反応サイト）を増大させることができるが、前述増粘剤の添加、混合に加えて、または増粘剤及び非イオン界面活性剤の添加、混合に加えて、これら手法を併用することにより、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーに対する熱処理をさらに有効に可能とし、その作用を増強させることができる。

【0026】本発明における上記併用の好ましい仕方としては、その概略、次の（A）～（C）の態様を探ることができる。ここで符号→は追加を意味し、またこれら態様は増粘剤に加えて非イオン界面活性剤を混合する場合についても同様である。

（A）触媒粒子+ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョン→凍結乾燥→熱処理→増粘剤→熱処理→電解質膜によるコーティング。

（B）触媒粒子+ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョン→凍結乾燥→熱処理→凍結粉碎→増粘剤→熱処理→電解質膜によるコーティング。

（C）触媒粒子+ポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョン→凍結乾燥→増粘剤→熱処理→電解質膜によるコーティング。

【0027】このように本発明では各種態様を探ることができる。まず上記（A）の場合には、該触媒層を

（1）触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液を凍結乾燥後、熱処理し、（2）次いで増粘剤を添加、配合して熱処理した後、（3）高分子電解質によりコーティングすることにより形成する。また（B）の場合には、（1）まず、触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディ

スパーションとの混合液を凍結乾燥し、(2)次いで増粘剤を添加、配合した後、熱処理をし、(3)高分子電解質によりコーティングして形成する。さらに(C)の態様では、(1)まず触媒粒子とポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーのディスページョンとを混合し、

(2)次いで増粘剤を添加、配合した後、熱処理をし、(3)高分子電解質によりコーティングして形成する。

【0028】前述のとおり、ポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーに対する熱処理は、ポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーの結晶性を向上させ且つこれを触媒粒子間により均一に存在させるためのもので、その熱処理温度は具体的には約360℃程度で実施されるが、本発明における熱処理は、上記のような何れの態様を探る場合も、同様に行うことができるものである。ここで、本明細書中「ポリテトラフルオロオエチレン系ポリマー」とは、ポリテトラフルオロオエチレン(PTFE)自体のほか、テトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)その他その誘導体をも含む意味であり、またそのディスページョンについても同じくそれら誘導体のディスページョンを含めて指称している。本発明においてはポリテトラフルオロオエチレン自体だけでなく、テトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その誘導体についても、ポリテトラフルオロオエチレン自体の場合と同様の作用効果を得ることができる。

【0029】ここで前述態様のうち、一例として(A)の場合(一部(B)の態様を含む)についてさらに具体的に説明すると、(1)まず例えば気孔率75%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーに対してテトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)ディスページョンを含ませた後、熱処理を行い、このテトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が10~40重量%を占める撥水化カーボンペーパーを得る。図1(b)はこの撥水化カーボンペーパーを模式的に示すもので、電極において拡散層2となるものである。

【0030】(2)一方、25~50%白金又は白金を含む合金を担持した触媒粒子とポリテトラフルオロオエチレンディスページョンをポリテトラフルオロオエチレン触媒全体重量中約5~40重量%となるようにコロイドミル等で混合する。この点、例えば撥水化カーボンペーパーに対して濾過法により触媒層を形成する場合には約5~50重量%という範囲で、より多く添加する必要があるが、凍結乾燥法を併用することにより、上記約5~40重量%という少ない添加量で同程度又はそれ以上の効果を得ることができるものである。

【0031】(3)次いで、上記混合液を約-80~-50℃程度に冷やし、表面積がなるべく大きくなるように凍結させる。これを凍結乾燥器にて0.1torr程度まで真空度を上げ、溶媒を昇華させ、粉末とする。

(4)引続き、例えば温度280℃で10時間、360℃で5時間、窒素気流中で熱処理を行う。前述のとおりこの処理はポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーの結晶性を向上させ且つこれを触媒粒子間により均一に存在させるために行うものである。(5)上記Bの態様ではさらに凍結粉砕を行うが、これにより粒度の揃った触媒粒子とすることができ、この場合、その凍結粉砕の仕方としては、例えば液体窒素で凍結させ、ドライアイスとともに粉砕する等の態様で行うことができる。

【0032】(6)次いで増粘剤を加えてスラリーとし、粘度、流動性等を調整した後、それ自体を0.05~0.2mm程度の膜厚に成膜するか、または(7)撥水化カーボンペーパー上にその懸濁液をドクターブレード法などにより0.05~0.2mm程度の膜厚に成形する。この成膜膜について例えば温度280℃で10時間、360℃で5時間、窒素気流中で熱処理を行う。(8)成膜膜を(6)で得た場合には、その成膜膜を撥水化カーボンペーパー上に載せ、必要ならば適宜加圧成形して、例えば温度280℃で10時間、360℃で5時間、窒素気流中で熱処理を行う。(9)、(7)又は(8)で撥水化カーボンペーパー上に形成された触媒層面に固体高分子電解質のアルコール溶液等を含浸させた後、例えば温度80℃、真空中にて溶媒を蒸発除去する。図1(c)は、以上(1)~(9)の過程を経て作製して得られた電極シートを模式的に示したものである。(10)こうして作製した二個の電極間に例えば固体高分子電解質膜を挟みプレスして電池(固体高分子電解質膜-電極接合体)を得る。

【0033】ここで上記カーボンペーパーの撥水化用の材料としては、特に制限はないが、本発明で結合剤(撥水化剤でもある)としてポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーを使用する関係上、これと同系統の材料であるのが好ましい。その同系統の材料とはポリテトラフルオロオエチレンのほか、テトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)その他その誘導体をも含むものである。ここで使用溶媒としては、水、アルコール、或いは両者の混合溶媒等、従来採用されているものと特に異なる必要はなく、この点以上各種成分の量的割合についても同様である。

【0034】《ブレード塗布方式による電極製造の態様》図3は、本発明において触媒粒子とポリテトラフルオロオエチレン系ポリマーのディスページョンとの混合液に増粘剤を混合したスラリーの成膜上、また増粘剤とともに非イオン界面活性剤を加えて混合したスラリーの成膜上、特に有利に適用し得るブレード方式を説明するための模式図である。図3中、4は回転ローラー、5はガス拡散層である。6はスラリーのフィーダーであり、前対(前ブレード)7及び後対(前ブレード)8を備えている。また9は形成される触媒層、Sはスラリーである。この操作に際しては、フィーダー6にスラリーを

供給し、塗布される触媒層9の厚みを前記7及び後記8により調節しながら、回転ローラー4を図3中矢印のように回転させて拡散層5を移動させる。これによって拡散層5上に所定厚の触媒層9を形成する。なお、回転ローラー4による移動に代えて、拡散層5を適当な支持部材により固定し、相対的にフィーダー6、前記7及び後記8を移動させるようにしても差し支えない。

【0035】次にこの塗布方式による触媒の具体的手順について述べる、以下(a)～(e)のとおりである。

(a) 例えば50%白金を保持したカーボン触媒粒子とPTFEを4:3の重量比で混合した液に増粘剤(例えばポリビニルアルコール)を混合し、粘度が例えば8000cP程度になるように調整する(なお、本ブレード方式による場合、その粘度は2000～2000cP程度であれば有効に適用することができる)。

(b) 撥水化カーボンペーパー5上にフィーダー6をセットし、スラリー5の部分に(a)で調整したスラリー液を入れる。ペーパー5に対する前記7及び後記8の間隙を調節しながら該ペーパーを動かし、スラリー液を塗

布する。(c) 次に窒素気流中において例えば温度360℃で熱処理し、増粘剤を分解除去する。(d) 塗布面に電解質溶液を含浸し、溶液を真空乾燥などにより除去して電極とする。これらの点は、増粘剤のほか非イオン界面活性剤をも添加する場合についても同様である。

(e) 作製した電極の間に例えば固体高分子電解質膜を挟みプレスして電池を得る。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものでないことは勿論である。このうち実施例2及び3は上記ブレード塗布方式を適用した場合の実施例である。

【0037】《実施例1》①気孔率75%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ダイキン工業社製、商品名)のディスパージョンを含浸させた後熱処理を行い、ネオフロンがペーパー全体の約20重量%を占める撥水化カーボンペーパーを得た。②一方、白金触媒粉末をカーボン粒子に対して50重量%保持させてなる触媒粒子に対し、ポリフロン(ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登録商標)のディスパージョンを触媒層構成材料の全体量中30重量%となるように加え、コロイドミルにより緊密に混合した。③この液を約-80℃に冷却し表面積がなるべく大きくなるように凍結させた。これを凍結乾燥器中で0.1torrに真空度を上げて溶媒を昇華させ、乾燥粉末とした。

【0038】④引き続き、温度280℃で10時間、360℃で5時間、窒素気流中で熱処理を行った。⑤次いで④での熱処理済みの粉末を増粘剤としてメチルセルロースの粘糊水溶液を加えて攪拌混合し(添加量=5重量

%)、粘度が約8000cPになるように調整した。これを前記①で作製した撥水化カーボンペーパー上にドクターブレード法により、面積100cm<sup>2</sup>、厚さ0.1mmの膜に成形した。これは電極中触媒層となるものである(図1中符号1参照)。⑥、①～⑤で得られた成形膜を温度280℃で10時間、360℃で5時間、窒素気流中で熱処理を行った。⑦、⑥で形成された触媒層に固体高分子電解質のアルコール溶液を含浸させた後、温度80℃、真空中にて溶媒を除去した。

【0039】⑧、以上①～⑦で作製した2個の電極シートを使用し、水素側及び酸素側の両電極の間に、固体高分子電解質膜としてNAFION-117膜(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜、Du Pont社製、商品名)を挟み、温度140℃、圧力100kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下、60秒間プレスした後、これを燃料電池用枠内に組み込んでセットし、導線、ガス管等を接続して実施例供試用固体高分子型燃料電池を構成した。

【0040】他方、比較例供試燃料電池として、メチルセルロースを添加しなかった点を除き、実施例1の場合と同様にして(凍結乾燥法を適用した後、メチルセルロースを添加することなく、熱処理を行い、前記NAFION-117のアルコール溶液をコーティングした)得た電極シートの二枚を用いて上記②と同様に電池を作製した。図2は、これら実施例及び比較例の両供試電極について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。

【0041】電池作動条件としては、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には酸素を供給した。この両ガスの供給量は、水素2.0l/min、酸素0.5l/minとし、供給圧力はともに2.0atmとした。また水素は75℃で、酸素については25℃で加温し、電池の温度を60℃に保って作動させた。セル電圧と電流密度は相關関係にあり、電流密度を増加させるに伴いセル電圧は相対的に低下し、またセル電圧が高いということは、触媒の利用率が高いことを意味するが、図2のとおり、比較例供試電池に比べて、本発明に係る供試電池では、電流密度が0.1A/cm<sup>2</sup>以下の領域で高いセル電圧を示し、電極特性に優れ、高い触媒利用率が得られていることが分かる。

【0042】《実施例2》本実施例2においては図3に示す態様のブレード方式の装置を使用した。①気孔率75%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ダイキン工業社製、商品名)のディスパージョンを含浸させた後熱処理を行い、ネオフロンがペーパー全体の約20重量%を占める撥水化カーボンペーパーを得た。②一方、カーボン粒子に対し白金粉末を50重量%保持させてなる触媒粒子とポリフロン(ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登



13

録商標)のデイスパージョンとを両者が重量比で4:3となるように混合した液にポリビニルアルコールを混合し、粘度が8000cPとなるように調製した。

【0043】③次いで、①で得た撥水化カーボンペーパー5を図3のようにセットし、②で得たスラリーSをフィード6に供給してローラー4を回転させて撥水化カーボンペーパー5を移動させながらスラリー液を塗布した。④引き続き、窒素気流中、温度360℃で5時間熱処理を行い増粘剤を熱分解させて除去した。⑤次いで④で形成された塗布面に固体高分子電解質のアルコール溶液を含浸させた後、温度80℃、真空中にて溶媒を除去し、撥水化カーボンペーパー上に厚さ0.1mmの触媒層を有する電極とした。

【0044】⑥、⑦以上①⑤で作製した2個の電極シートを使用し、水素極側及び酸素極側の両電極の間に固体高分子電解質膜として厚さ80μmのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜を挟み、温度140℃、圧力100kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下、60秒間プレスした後、これを燃料電池用枠内に組み込んでセットし、導線、ガス管等を接続して実施例2の供試用固体高分子型燃料電池を構成し、性能試験を実施した。比較例としては実施例1のとりの電池を構成し、これを本実施例2の比較例供試電池とした。

【0045】電池動作条件としては、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には(酸素ではなく)空気を供給した。この両ガスの供給量は、水素0.2l/min、空気0.5l/minとし、供給圧力はともに2.0atmとした。また水素は温度95℃で、空気については80℃で加湿し、電池の温度を80℃に保って動作させた。図4はこの結果である。図4のとおり、比較例供試電池でも、電流密度の増加に対してセル電圧は徐々に低下するだけで優れた性能を示すが、実施例2の供試電池では、その低下傾向はさらに緩慢で、一層改善されていることが明らかである。

【0046】《実施例3》本実施例3においては、上記\*

14

\*実施例2のように増粘剤としてポリビニルアルコールを混合すると同時に、非イオン界面活性剤としてニッサンノニオンNS-204.5(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、日本油脂社製、商標名)を1重量%加え、その他の点は実施例2と全く同様にして作製した供試電池について性能試験を実施したところ、図4に示す電池性能とほぼ同様の電池性能を示した。

【0047】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、その触媒層の成形性を格段に高め、またポリテトラフルオロエチレン系ポリマーの熱処理をすることができることにより、三次元反応サイトを有効に増大させることができる。またこれによって得られた触媒層が均一化され、しかも触媒層にひび割れ等が生じることなく、触媒の利用率を高めて、電極特性を向上させ、これを組み込んだ電池の性能を大幅に改善、向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電極触媒層の製造過程を説明するための模式図。

【図2】実施例1及び比較例で製造した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

【図3】ブレード塗布方式による触媒層の製造態様を説明するための模式図。

【図4】実施例2及び比較例で製造した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

【符号の説明】

1 成形膜(触媒層)

2 ガス拡散層

3 電極

30 回転ローラー

5 ガス拡散層

6 スラリー用フィード

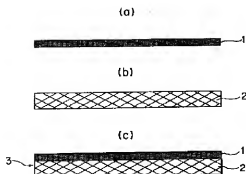
7 フィーダーの前刃(前ブレード)

8 フィーダーの後刃(後ブレード)

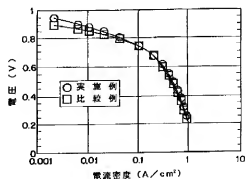
9 塗布触媒層

S スラリー

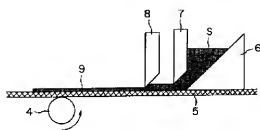
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

